

LAMINATING RESIN COMPOSITION AND LAMINATE

Patent Number: JP2286723
Publication date: 1990-11-26
Inventor(s): SAWA YOSHIHIDE; others: 02
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD
Requested Patent: ☐ JP2286723
Application Number: JP19890109530 19890428
Priority Number(s):
IPC Classification: C08J5/24 ; C08G59/40 ; C08G73/10 ; C08J5/24 ; C08L79/08 ; H05K1/03
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a laminating resin composition improved in permittivity and a dielectric dissipation factor by mixing a poly(aromatic cyanate) with a specified imide compound, an epoxy compound, a curing agent and a solvent.

CONSTITUTION: A laminating resin composition of a solid matter concentration of 50-70wt.% is obtained by mixing 20-60 pts.wt. poly(aromatic cyanate) (a) having at least two cyanato groups in the molecule of the formula (wherein Ar is an aromatic group; B is a 7-20C polycycloaliphatic group; D is a substituent free of any active hydrogen atom; q, r and s are each 0-3; and $q+r+s \geq 2$; t is 0-4; and x is 0-5), 10-40 pts.wt. imide compound (b) having at least two imide groups in the molecule (e.g. bismaleimide), 10-40 pts.wt. epoxy compound (c) having at least two epoxy groups in the molecule (e.g. brominated epoxy novolak resin), 5-1000ppm, based on component a, curing agent (d) (e.g. cobalt naphthenate), and a solvent (a) (e.g. toluene).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Co naphth

TOP

⑫ 公開特許公報(A)

平2-286723

⑤ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)11月26日

C 08 J 5/24
C 08 G 59/40
73/10
C 08 J 5/24
C 08 L 79/08
H 05 K 1/03

CFC
NHX
NTM
CFG
LRE

D

6845-4F
8416-4J
8830-4J
6845-4F
8830-4J
6835-5E

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全5頁)

⑭ 発明の名称 積層板用樹脂組成物及び積層板

⑯ 特 願 平1-109530

⑰ 出 願 平1(1989)4月28日

⑱ 発 明 者 澤 佳 秀 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
⑱ 発 明 者 高 田 俊 治 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
⑱ 発 明 者 吉 光 時 夫 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
⑲ 出 願 人 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
⑳ 代 理 人 弁理士 竹元 敏丸 外2名

明 細 書

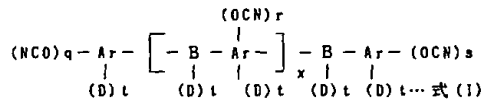
1. 発明の名称

積層板用樹脂組成物及び積層板

2. 特許請求の範囲

(1) 分子中に2個以上のシアネート基を有するポリ芳香族シアネートに分子中に2個以上のイミド基を有するイミド化合物、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、硬化剤、及び溶媒を配合して成る積層板用樹脂組成物。

(2) 上記ポリ芳香族シアネートが式(1)で示される請求項1記載の積層板用樹脂組成物。



(式中Arは芳香族。BはC₄～₂₀の多環式脂肪族基。Dは各々独立に活性水素を含まない置換基。q, r, s, は各々独立に0, 1, 2又は3の整数であり、ただしq, r, s, の合計は2より大きいか又は2に等しい。tは各々独立に0から4までの整数。xは0～5までの数)

(3) 上記イミド化合物がビスマレイミドである請求項1、又は2記載の積層板用樹脂組成物。

(4) 上記のエポキシ化合物がブロム化エポキシノボラック樹脂である請求項1ないし3のいずれか記載の積層板用樹脂組成物。

(5) 3価のコバルト、又は2価の亜鉛の有機金属塩を添加した請求項1ないし4のいずれか記載の積層板用樹脂組成物。

(6) 上記のポリ芳香族シアネートが20～60重量部、イミド化合物が10～40重量部、エポキシ化合物が10～40重量部の割合で配合して成る請求項1ないし5のいずれか記載の積層板用樹脂組成物。

(7) 分子中に2個以上のシアネート基を有するポリ芳香族シアネートに分子中に2個以上のイミド基を有するイミド化合物、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、硬化剤、及び溶媒を配合して成る樹脂組成物が基材中で反応硬化した樹脂を含んだことを特徴とする積層板。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、プリント配線板として用いられる積層板の樹脂成分としてポリ芳香族シアネート樹脂を主成分とする樹脂組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

高周波領域で用いられるプリント配線板の基板である積層板を構成する樹脂として、四フッ化エチレン樹脂やポリフェニレンオキサイドなどの樹脂が評価されているが、ガラス転移温度が180～200℃にとどまり、耐熱性に乏しい。

この様に高周波領域に有用な樹脂として、ガラス転移温度が高く信号伝播の遅延を短くする上で誘電率が小さく、かつ電力ロスを小さくする上で誘電正接が小さいポリ芳香族シアネート樹脂が新たに着目されつつある。

ところがこのポリ芳香族シアネート樹脂を主成分とした樹脂組成物を基材に含浸させた後に硬化した積層板は、耐熱性、耐アルカリ性に乏しく、ブレッシャークッカーテスト(PCT)では積層板に微細なクラックが発生する現象が認められ、

実用に供されるに十分な問題を残している。

〔発明が解決しようとする課題〕

したがって本発明は、誘電率及び誘電正接を保持した上で、さらに耐アルカリ性と耐熱性の増強をはかったポリ芳香族シアネートを主成分とする積層板用樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

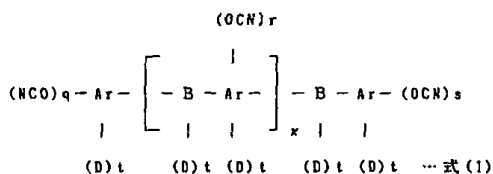
〔課題を解決するための手段〕

本発明に係る積層板用樹脂組成物は分子中に2個以上のシアネート基を有するポリ芳香族シアネートに分子中に2個以上のイミド基を有するイミド化合物、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、硬化剤、及び溶媒を配合した点を特徴とするものである。

以下、本発明を詳説する。

まずポリ芳香族シアネートとしては、式(1)で表わされるシアネート化合物が用いられ、このものは特許出願公表昭61-50043号公報に開示されているように従来のポリトリアジンよりも加水分解作用に対して著しく安定性を有しその結果

3

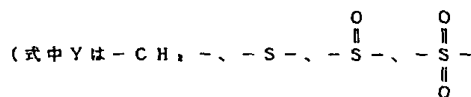
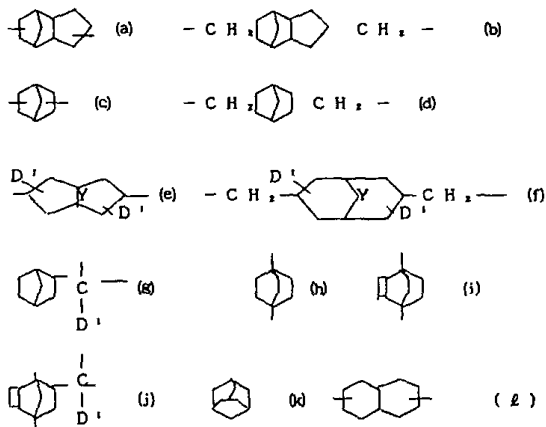


優れた熱安定性を示す芳香族ポリトリアジンを与えることが知られている。

式(1)のシアネートにおいて、芳香族基Arは芳香族基を含む総ての基を意味するものであり、例えばベンゼン、ナフタリン、フェナントラセン、アントラセン、またはビス芳香族基、アルキレン部分によって架橋された2個以上の芳香族である。好適にはベンゼン、ナフタリン、ビフェニル、ピナフチル、ジフェニルアルキレン基であり、特にベンゼン基であることが望ましい。BはC₁～12の多環式脂肪族基で、2個以上の環を含む脂肪族基を意味するものであり、多環式脂肪族基には1つ以上の二重結合または三重結合が含まれていてもよい。好適な多環式脂肪族基を列挙すれ

4

ば次のものがある。



であり、D'はC₁～12のアルキル基である)なかでも(a)(b)(c)(d)(e)(f)(g)又は(l)のものが好適であり、より好適には(a)(b)(c)(d)(l)

5

6

で、特に(a)のものが好ましい。

式(1)中のDは有機炭化水素基上に置換され得る総ての置換基を意味するものであるが、活性水素原子を含む置換基は除外される。活性水素原子とは酸素、硫黄、窒素原子に結合した水素原子を意味する。式(1)中の各Dはそれぞれ独立して規定されるものであり、例えば、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルカリール、アルアルキル、ハロ、アルコキシ、ニトロ、カルボキシレート、スルホン、スルフィド、カーボネートなどであり、好適には $C_1 \sim 10$ のアルキル、 $C_1 \sim 10$ のアルケニル、ニトロ、ハロであり、 $C_1 \sim 3$ のアルキル、 $C_1 \sim 3$ のアルキニル、ブロム、クロルが最も好ましい。

また式(1)中の l は0から4までの整数であり、なかでも0、1又は2の整数が好ましく、好適には0又は1で、最適には0である。式(1)中の各 l はそれぞれ独立して規定される。 q, r, s は0、1、2又は3の整数であり、最適には1である。 q, r, s はそれぞれ独立して規定される

7

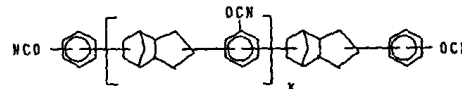
トの特に耐熱性と耐アルカリ性を改善するためにさらに樹脂成分としてイミド化合物とエポキシ化合物を併用する。

ここでイミド化合物は分子中に2個以上のイミド基を有する化合物が用いられエポキシ化合物は同様に分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物が用いられる。これは、イミド化合物、エポキシ化合物が開環反応によって架橋構造の硬化物を生成するのはイミド基、エポキシ基が2個以上の場合で、1個では架橋構造の生成物を与えず、耐熱性が増大しないからである。

イミド化合物として代表的な化合物を挙げるとビスマレイミドが用いられ、エポキシ化合物としてはエポキシノボラック樹脂が用いられる。ここでポリ芳香族シアネート樹脂中のシアネートはイミド化合物のイミド基とエポキシ化合物のエポキシ基と反応を生じる、他にエポキシ基とイミド基との反応が生じて密度の高い架橋構造の硬化物が生成する。したがってポリ芳香族シアネートとイミド化合物とエポキシ化合物の配合量の割合によ

が、これらの合計は1以上になるように設定される。さらに x は0から5までの正数である。式(1)のポリ芳香族シアネートは x が0~5までの化合物類の混合物として見出だされるものであり、 x はこの混合物の平均の数として規定されるものである。

式(1)のポリ芳香族シアネートの好ましい実施態様は次の式で表される。



しかして、式(1)のポリ芳香族シアネートから得られる芳香族ポリトリアジンに低誘電率と低誘電正接を示す反面、アルカリ処理、プレッシュアックカーテストによる硬化した積層板に微細なクラック、白化現象の発生や基材の布目の露出現象が認められる。

そこで本発明においては、ポリ芳香族シアネー

8

って架橋密度が異なり、耐熱性に影響を与える。具体的には芳香族シアネート20~60重量部(以下単に部と記す)に対してイミド化合物は10~40部、エポキシ化合物は同様に10~40部が適当である。これら三成分の反応はイオン重合触媒として用いられるイミダゾール類によって促進される。このイミダゾール類は、上記のイミド化合物、特にビスマレイミド化合物の溶解性改良に役立ち、硬化反応を均一に促進させる効用を有し添加量は樹脂成分全量に対して0.001~1重量%が適当である。

さらには3価のコバルトイオンあるいは2価の亜鉛イオンの存在によって上記3種の反応が促進される。これらの金属イオンは微量で十分であって多量の添加をしても効果がなく、ポリ芳香族シアネートに対して重量比で5~1000ppmの範囲が適当である。3価のコバルトの有機金属塩の一例を挙げるとナフテン酸コバルトやオクチル酸コバルトなどが用いられる。なお、上記樹脂成分の架橋反応の促進によって得られる硬化物の難

9

燃性を向上させるためには、エポキシ化合物として特にブロム含有量が樹脂成分全量に対して10重量%以上のブロム化したエポキシノボラック樹脂、あるいはテトラブロムビスフェノールA(TBBA)のグリシジルエーテル化合物が有用である。ここでTBBAは、誘電正接の低下を促す効用がある点で単独又はブロム化エポキシノボラック樹脂との併用に意義がある。

そして樹脂成分として上記式(1)で示されたポリ芳香族シアネート、イミド化合物、エポキシ化合物、反応触媒としてイミダゾールその他難燃剤等を有機溶媒に溶解することによって、ワニス調製する。有機溶媒としてはポリ芳香族シアネートやイミド化合物、エポキシ化合物の予備反応物を溶解し反応に悪影響を与えないものであればよく、たとえば芳香族、炭化水素、アルコール、ケトン、アミドなど特に限定されない。例えばトルエン、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブなどを一もしくは二種以上を混合して用いることができる。ワニ

スの濃度は固形分10~70重量%になるように調製するのが一般的である。

しかしてプリブレグを製造するにあたっては、基材としては特に限定されるものではないが、ガラス繊維の織布あるいは不織布を使用するのが一般的であり、この基材にワニスを含浸させて加熱乾燥する。基材へのワニスの含浸量は、基材に対する樹脂成分全量と難燃剤の全量に対して45重量%以上になるように設定するのが好ましい。樹脂分の含有量によって誘電率の水準に影響が出るものであり、基材をEガラスの布で形成した場合は45重量%以上の含浸で誘電率4.0以下を達成することができ、また基材をDガラスの布で形成した場合は45重量%以上の含浸で誘電率3.5以下を達成することができる。プリブレグを調製する際に加熱乾燥条件は、反応触媒の配合量などによって影響されるが、例えば加熱温度が160℃の場合は加熱時間を3~10分間程度に設定することによって、所望のプリブレグのストロークゲルタイムを得るようにすることができる。プリブ

1 1

レグのストロークゲルタイムは成形条件等によって異なるが、170℃で2~10分程度が一般的である。そしてこのように調製したプリブレグを複数枚重ね、さらに上下の両面もしくは片面に銅箔などの金属箔を重ね、これを加熱加圧成形することによって、プリブレグ中のポリ芳香族シアネートが反応硬化して構成される絶縁基板の両面又は片面に金属箔を積層接着した両面金属箔張り若しくは片面金属箔張り積層板を作成することができる。

成形条件は、加熱温度を170℃~230℃、圧力を最高圧力で30~40kg/cm²程度、時間を90~120分程度に設定するのが一般的である。成形後220~230℃程度の温度でアフターキュアする場合には成形温度は170~180℃程度で十分である。

この積層板はポリ芳香族シアネートを単独で硬化させた場合と比べて誘電率、誘電正接を保持した上で耐アルカリ性、耐熱性に優れた性能を有し、微細のクラックの発生がない。このように作成

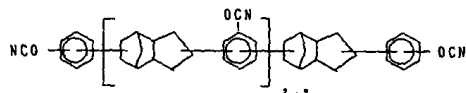
1 2

した積層板の金属箔をエッチング加工等して回路形成することによってプリント回路板が得られるのである。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例によって詳述する。

次式に示されるポリ芳香族シアネート(ダウケ



ミカル社製XU-71787)を50部、ビスマレイミド30部、ブロム化エポキシノボラック(東都化成社製YDB-400)20部、オクチル酸コバルト500ppm、イミダゾールとして2E4MZ0.5部をジメチルホルムアミド70部に攪拌溶解させ樹脂組成物を得た。

このワニスを2116タイプのEガラス基材(日東紡績社製116E)に固形分含有率が45重量%になるように含浸し、150℃、4分間の条件で加熱乾燥することによってプリブレグを調製した。

1 3

—188—

1 4

次にこのプリプレグを4mm厚にさらに35μの厚みを有し、両面が粗化された銅箔を両側に重ねこれを成形温度170℃、成形圧力40kg/cm²、90分間の条件で積層成形し、さらに成形後に電気オープンにて230℃、2時間の条件でアクタキュアして厚み0.4mmの両面銅張り積層板を得た。

比較例

実施例で用いたポリ芳香族シアネート（ダウケミカル社製XU-71787）のみを使用し（難燃剤は使用せず）、これをメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの1:1の混合溶媒に固形分が600重量%になるように攪拌溶解し、これに反応触媒としてオクチル酸コバルトを樹脂成分として含有されたポリ芳香族シアネートの全量に対して500ppm、イミダゾールとして2E4MZ 0.5部を添加してプリプレグを作成するとともに実施例と同様にして積層成形及びアフターキュアを行って、厚み0.4mmの両面銅張り積層板を得た。

上記のようにして得た実施例及び比較例の0.4

mm厚の積層板についてその電気的特性や耐熱性、耐アルカリ性を測定し、その結果を第1表に示す。

第1表において、誘電率、誘電正接、耐熱性、オープン耐熱性はJIS、C6481に基づいて測定をおこない、さらに耐アルカリ性については積層板を苛性ソーダ10重量%の水溶液に80℃で3～10分浸漬した後に外觀性状を目視観察し微細なクラックによる白化現象が発生した場合を×、40分浸漬した後でも外觀性状に変化が認められなかった場合を○で示した。

（以下 余 白）

15

第1表

	実 施 例	比 較 例
耐アルカリ性	○	×
耐熱性	○	×
難燃性 (UL94)	V-0	HB
誘電率 (1MHz)	3.8	3.8
誘電正接 (1MHz) × 10 ⁻⁴	50	50

第1表の結果にみられるように、実施例に係るポリ芳香族シアネートの樹脂組成物を用いた積層板は比較例に係る樹脂組成物を用いた積層板と比べて誘電率、誘電正接を維持しながら耐熱性と耐アルカリ性の向上が確認された。

17

16

〔発明の効果〕

上述のように本発明にあつては、ポリ芳香族シアネート樹脂の誘電率と電気正接によって積層板の高周波特性を維持しながら、しかも耐熱性、耐アルカリ性の改善をはかったものである。

特許出願人

松下電工株式会社
代理人弁理士 竹元敏丸
（ほか2名）

18